

多相催化作用动态分析

化学系 李玉光 编

中 山 大 学

一九九〇年五月·广州

目 录

绪 言

第一章	多相催化动力学过程动态分析	4
第一节	动态过程的数学模型	5
第二节	无传质效应的吸附平衡	10
第三节	无传质效应的线性吸附动力学	17
第四节	有轴向扩散的吸附平衡	27
第五节	用矩量分析法求取模型参数	35
第六节	有内扩散的吸附过程	38
第七节	包含表面反应的过程动态 分析	58
第八节	催化反应色谱矩理论	63
第九节	气液固反应体系的动态分析	72
第十节	传递函数法的理论基础及其 应用	81
第十一节	富立叶分析法的理论基础及其 应用	87
第十二节	扰动应答方法评述	95
参考文献		101
第二章	多相催化研究中的过渡应答方法	103
第一节	过渡应答实验装置	104
第二节	应答曲线	106
第三节	多相催化动力学及其参数的求取	110
第四节	过渡应答法应用示例	115
参考文献		126

第三章	气相色谱法在多相催化研究中的应用	127
第一节	色谱过程的一级质量守恒方程 及等温线测定	127
第二节	保留体积法测比表面积	133
第三节	色谱法测孔径分布	135
第四节	脉冲催化色谱动力学	137
第五节	色谱催化动力学	139
第六节	断流色谱催化理论分析	143
	参考文献	151
第四章	程序升温脱附动力学	152
第一节	能量均一表面的一级脱附模型	154
第二节	能量均一表面的二级脱附模型	163
第三节	均匀表面上热脱附谱图分析及 脱附动力学参数计算方法	166
第四节	非线性程序升温脱附动力学	172
第五节	非均匀吸附表面的脱附	179
第六节	程序升温还原法研究金属催化 剂的表面性质	182
第七节	程序升温表面反应动力学	184
第八节	微孔中的活化扩散模型	186
	参考文献	191

催化作用在科学史上曾是动力学的一个分支学科，但现在催化作用的学科范畴已经远远超越动力学，而催化动力学的研究已经成了催化科学与工程学的一个重要组成部份。催化动力学研究的两个主要目标就是为所研究的催化反应提供数学模型和阐明催化反应机理。也就是通过催化动力学的研究，建立反应速率与操作变量、控制变量乃至催化剂结构参数的定量关系，提供反应历程，机理的信息，阐明和予測反应条件改变时的速率现象的变化。因此催化动力学研究的结果不仅是催化反应器设计的基本依据，也为探索催化反应本质提供重要线索，以及进一步为改进和开发高效催化剂供给极为有用的信息，其重要性是显而易见的。

多相催化反应，从一化学物种接近催化剂开始，便经历一系列物理的和化学的基元步骤。现在大家都承认，化学物种先要经历从流相克服流—固相间膜的阻力，扩散到达催化剂颗粒表面，其中绝大部分还须再克服催化剂颗粒孔内阻力而扩散到内表面，这就是相间扩散和粒内扩散 (interphase and intraparticle diffusion) 构成物理传输过程 (physical transport process)。化学物种到达催化剂表面后，就与表面上的吸附位 (adsorption site) 发生吸附作用而成吸附物种 (adsorbed species)，它在表面上反应而成为处于吸附态的产物物种，又从表面脱附回到流相中，再经过粒内扩散和相间扩散等物理传递而返回流体中。因此，任何多相催化反应，总是要经历一系列物理的和化学的基元步骤，即轴向扩散，径向扩散，外扩散，内扩散，吸附速率，吸附平衡，反应速率，脱附速率等。显然，这些物理和化学过程是互相独立又相互连系的过程，并且由于反应深度是时间和空间的函数，因此描述过程的模型必然是包含以上各速率参数的偏微分方程。

过去在多相催化反应动力学研究中最常用的是稳定态流动法，并且根据速率控制的假设，总过程的速率方程由速率控制步骤的速率方程来代表。因此，根据各种速率控制控制的假设，建立了各种各样的模型速率方程。其中广为应用的有根据 Langmuir 吸附理论建立起来的 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-watson (LHHW) 模型

方程和指数型方程。前者能够把动力数据关联起来，并为反应机理提供某些定量信息，因此称为机理性模型；后者仅是一种数据关联方程，不反映什么机理，因此被经验速率方程式。

但是在稳定态流动法研究中，体系在稳态的情况下，各个速率步骤的速率是相同的，获得的是总包结果，从这个总包结果来建立动力学模型然后获得模型中的参数有相当大的任意性，或者说，上面所说的各种模型方程在数学上适应性很大，对具体动力学步骤并不敏感，同一组实验数据，在一定的误差范围内，可能与多个模型相适合，例如在铁催化剂上合成氨反应，实验数据既适合于从理想表面吸附导出的动力学方程，也适合于从真实吸附推导得到的动力学方程，这样求出的参数就有很大的任意性。其次，进行模型鉴别和参数计算需要作如下的假设：在基元步骤的速率中有一个是速率控制步骤。但是，具体到一个催化反应，它的反应机理如何，那一步是速率控制步骤，到目前为止，还没有一个普遍适应的决定方法，又如在铁催化剂上合成氨，是一个速率步骤还是同时存在着多个，到目前为止都难于回答。Bradshaw 和 Davidson 利用前人的乙醇脱氢动力学数据，用加权非线性回归法估算他们自行推导的普遍的动力学方程（不设定控制步骤）中的七个参数，发现这些参数相差都不到七倍。作者指出这表明吸附、表面反应和脱附等步骤的阻力相近，都起控速作用，并认为在多相催化动力学研究中，先设定控制步骤是会导致错误。第三，在稳定态流动法动力学实验中，往往排除内、外扩散对速率的影响，一般来说，工业反应器是在高线速度下操作，外部传递过程的阻力是可以得到消除的，但内部物理传递过程的阻力往往是不可能消除的。因此这种用孤立求参数的方法所测定的数值与实际条件下的值常无法关联，即或用外延的方法也常是失真的。因此，如何在统一过程中同时获得反映实际操作条件下的参数，一直是化学和化工工作者孜孜以求的研究课题。

自六十年代以来，众多的科学家提出了动态分析方法，并且致力于动态算术的研究和开发。与稳定态流动方法相反，在动态方法中由于催化剂表面上吸附物种的浓度随时间的变化，各种速率过程的速率在动态过程时是不一样的，因此，动态

分析方法的结果有可能提供稳定态流动法所不能提供的有关各机理步骤的速率的信息。这种方法首先要建立整个系统的数学模型。这种数学模型,除了控制变量和操作变量以外,还包含了反应物在床层中运动规律的速率参数。然后根据扰动应答讯号,应用矩量分析 (Moment Analysis) 法,传递函数 (Transfer Function) 法及富立叶 (Fourier) 分析法来处理动态实验数据,求出各种速率过程的速率参数。这种方法在八十年代前主要用于测定传递系数和吸附系数,且成为许多人乐于采用的研究多相催化的有力的新工具。自八十年代开始以来,动态应答技术开始被采用来研究多相催化反应,进展很快,应用范围已扩大到研究催化剂制备变量对吸附和表面反应速率的影响。

与此同时平行发展的另一类方法则是不考虑传递过程影响、主要用来研究催化表面反应机理的动态方法,这类方法往往使用数值积分和优化方法从应答曲线来计算各表面基元步骤的速率参数,它提供较多的发生于催化剂表面上各反应机理步骤的速率信息。这类方法习惯上称为过渡应答 (Transient Response) 方法。这种方法自六十年代提出以来,基本原理,实验技术和数据处理方法等改变不大,由于某些弱点,至今还不能用于研究催化剂制备变量对反应机理中各步骤速率的影响,但是研究体系愈来愈广泛,特别采用质谱作为检测手段和使用计算机控制,使方法更为成熟。

这两类动态方法各有特色,是互为补充的。本书将分别详细介绍。

此外,催化反应色谱方法 (Catalytic Reaction - Chromatography) 和程序升温脱附法 (Temperature Programmed Desorption) (TPD) 广泛应用于测定催化剂的基本性质,动力学参数和反应机理,已成为催化反应动力学研究中有力的工具,本书将对它们在动态法研究多相催化动力学的理论和应用作较详细的介绍。

第一章 多相催化动力学过程动态分析

任何多相催化反应均包含一系列物理和化学两个互相独立又相互连系的过程，因此，描述多相催化反应的数学模型，除了含有操作变量和控制变量以外，还包含有若干物理和化学参数，如各种传递系数，吸附系数等。要把分别测定的这些参数外推到实际操作下来使用，一般说来总是不太可靠的。因此，如何能够在实际条件下同时获得这些参数，一直是化学和化工工作者的研究课题。

扰动—应答技术是近十多年来发展起来的能在比较接近反应条件下同时获得系统模型各种参数的方法。这种方法是基于这样的事实，当一个稳定系统施加一个脉冲扰动（如脉冲进样）的时候，催化剂表面上反应物的浓度是随时间变的，因而各种基元过程的速率在这一动态过程是不一样的。采用动态分析方法可以建立包含这些物理和化学的基元步骤速率参数的数学模型，显然这个模型是时间和空间的函数。由于这个数学模型往往是一组相当复杂的偏微分方程组，要获解析解几乎不可能。因此开始阶段只能用来研究略去所有传质过程和假定吸附平衡的催化反应。在考虑传质和吸附不平衡时，对线性反应体系进行了研究，但只是进行了理论分析，因为反应柱能使反应物和产物很好分离的体系是极为少见。经过众多科学家的努力，近十多年来便发展出利用积分变换处理偏微分方程组并和反应柱出口应答讯号的矩值关联起来，并且在反应柱后再紧接一个色谱柱以分离反应物和产物，也就是把反应柱和色谱柱作为一个动态体系来考虑，从色谱柱出口处的反应物峰的矩值推算出反应柱出口处的矩值，从而获得模型参数，因而使这个方法获得广泛的应用。

应用扰动应答技术获得模型各项参数的过程，大体上可以分为如下四个步骤。

一、建立过程的数学模型，也就是用数学语言来描述过程中所发生的物理和化学现象。

二、利用某些积分变换——拉普拉斯 (Laplace) 变换和富立叶 (Fourier) 变换，使偏微分方程组变为常微分方程组，然后求解。这样的解就把某个积分值与模型参数关联起来。

三、从扰动应答的实验讯号，应用数值积分方法计算相应的积分值，一般说来，数值积分应由电子计算机来完成。

四、利用实验积分值代入第二步所得关系式，经不同处理，获得各个速率参数的值。

而从实验讯号获得用来计算速率参数的积分值可因参数的计算方法不同而不同。参数的计算方法主要有如下三种：

(1)矩量分析法：该方法所用的积分值为 $\int_0^{\infty} c(t) t^n dt$

式中 t 为实验的时间； $c(t)$ 为床层出口处，反应物浓度随时间变化的曲线，即应答曲线由鉴定器鉴定出

(2)传递函数法：所用积分值为 $\int_0^{\infty} c(t) \cdot e^{-Pt} dt$ ，式中 P 是积分参数，任意取定一个比较小的 P 值。

(3)富立叶分析法：所用的积分值为 $\int_0^{\infty} c(t) \sin \omega t dt$ 和 $\int_0^{\infty} c(t) \cos \omega t dt$ ，式中 $\omega = n\pi/T$ ， ω 为频率， T 为周期。

由于采用了积分变换和数值积分方法，从而避免了因利用积分变换求得偏微分方程在拉普拉斯范围的解或富立叶范畴的解、仍需作极其困难的反映，同时也避免了对偏微分方程组进行数值解和曲线拟合的大量繁复的计算。然而，由于拉斯变换，富立叶变换仅是线性变换，因而这种方法只能适用线性系统和拟线性系统，这就限制了这种方法的使用范围。

第一节 动态过程的数学模型

固定床反应柱子，内装填有多孔性的催化剂粒子。有一稳定的惰性气体流连续地通过柱子流动。在柱子的进口处突然加一扰动〔例如注入少量的能可逆吸附于催化剂粒子上的气体示踪剂（吸附质）〕，过一定时间后，在柱子出口处就能鉴定出一应答峰如图1-1所示。输入峰经过床层的作用才产生应答峰，所以在应答峰中包含有过程系统的许多信息，从对扰动应答峰的分析，应该能够获得过程系统的这些信

息。

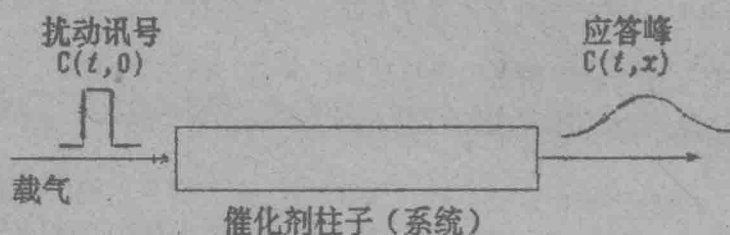


图1 扰动—应答试验

为了从这两个图形中获得过程的速度参数，首先必须要有联系过程操作控制变量和各种过程参数的数学表达式（即数学模型）。如果数学模型为代数方程，则与实验图形的比较就能计算过程参数；如果数学模型是微分方程，则应在一定的初始条件和边界条件下解出微分方程，然后与实验的应答峰比较来获得过程参数。但是，对于我们这样的不稳定态的气固反应过程，其数学模型是一组相当复杂的偏微分方程，要获得解析解几乎不可能。但可以借助于电子计算机进行数值解，然后再与实验曲线拟合来获得过程速度参数。这样做的计算工作量太大了，而且要使用大储存量的电子计算机。为了极大地减少计算工作量，近十年来发展出应用积分变换求解的方法，它避开了极其困难的反演问题。从积分值和参数间的关系，从扰动应答峰即可求得所需要的参数。上述计算参数的各种方法，其基础是建立过程的数学模型，即用数学表达式来描述示踪剂在固定床反应柱子中的运动规律。

众所周知，在催化剂填料柱中的气固催化反应传递过程可以由如下的几个速度过程来描述：

- (1) 反应物分子在催化剂粒子空间中的轴向扩散；
- (2) 反应物分子从气流本体到粒子外表面的传质（膜扩散过程）；
- (3) 反应物分子在粒子内孔中的扩散；
- (4) 反应物分子在催化剂粒子内表面的吸附。
- (5) 反应物分子在催化剂表面反应；
- (6) 反应生成物在反应器中的各种动态行为（同上）。

为了使模型不致太复杂，我们作了如下一些比较符合实际情况的假设：其一，示踪气体在催化剂上的吸附是一级可逆的；其次，由于吸附时所引起的热量变化很小，我们可以假设整个催化剂填料柱在实验过程中是等温的；第三由于惰性载气流速相当慢，床层阻力可以忽略不计；第四，由于我们所用的反应柱子直径相当小，因此可以假设在床层的径向没有示踪剂的浓度差存在；第五，由于所用催化剂粒子的外表面所处的气氛完全一样。在这些简化条件下我们开始建立气固反应过程的数学模型，并逐个建立描述四个速度过程的数学表达式。

考虑柱子轴向距离为 x 和 $x + \delta x$ 之间的小体积元 $S \cdot \delta x$ 内的反应物的质量平衡，见图1-2

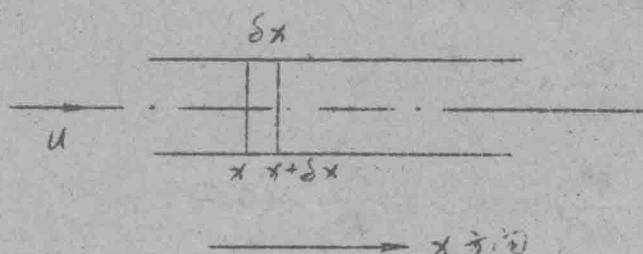


图 1-2 催化剂床层的传质

按质量守恒定律，应有

输入小体积元的反应物 - 输出小体积元的反应物

$$= \text{在小体积元内反应物累积的量} \quad (1-1)$$

设惰性载气在催化剂粒间流动的线速率为 u 厘米/秒，反应物的浓度为 C 摩尔/厘米³，床层的空隙率为 α ，在单位时间内通过 x 平面流入小体积元 $S \delta x$ 的反应物的量为

$$\alpha u S C - E \frac{\partial C}{\partial x} S \quad (1-2)$$

式中 S ——床层截面积，(厘米)²

E ——床层轴向扩散系数，(厘米)²/秒

$-E \frac{\partial C}{\partial x} \cdot S$ ——按菲克(Fick)扩散定律，在单位时间内流入小体积元

内的反应物量, 摩尔/秒

$\frac{\partial c}{\partial x}$ —— 在 x 处的浓度梯度, 用偏导数表示浓度 c 既是位置 x 的函

数也是时间 t 的函数。

在单位时间内通过 $x + \delta x$ 平面从小体积元流出的反应物的量, 可应用泰勒 (Taylor) 定理。

$$f(x + \delta x) = f(x) + \frac{\partial f(x)}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots$$

用通过 x 平面的量来代表 $f(x)$, 即

$$\begin{aligned} & \alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s + \frac{\partial}{\partial x} (\alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s) \delta x \\ & + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s) (\delta x)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1-3)$$

单位时间内在小体积元 $S \cdot \delta x$ 内累积的反应物的量由两部份组成。一部分是由于小体积元内空间中反应物浓度有了变化, 另一部分是积累在催化剂表面上。第一部分的量可表示为

$$\alpha S \delta x \frac{\partial c}{\partial t} \quad (1-4)$$

第二部分的量表示为

$$(1 - \alpha) \frac{\partial c_1}{\partial t} S \delta x \quad (1-5)$$

式中 $(1 - \alpha) \cdot S \cdot \delta x$ — 固体催化剂所占的体积, (厘米)³;

c_1 — 单位体积催化剂上积累反应物的量, 摩尔/(厘米)³

按照质量守恒方程 (1-1), 应有

$$(1-2) \text{ 式} - (1-3) \text{ 式} = (1-4) \text{ 式} + (1-5) \text{ 式}$$

$$\begin{aligned}
 \text{即} \quad & \alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s - \left[\alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s + \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s \right) \right. \\
 & \left. \cdot \delta x + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\alpha u s c - E \frac{\partial c}{\partial x} s \right) (\delta x)^2 + \dots \right] \\
 & = \alpha S \delta x \frac{\partial c}{\partial x} + (1-\alpha) S \delta x \frac{\partial c_1}{\partial t}
 \end{aligned}$$

等式两边除以 $S \delta x$, 令 $\delta x \rightarrow 0$, 化简并整理后, 则得

$$\frac{E}{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \frac{\partial c_1}{\partial t} = 0 \quad (1-6)$$

$$\text{因} \quad c_1 = \rho q \quad (1-7)$$

ρ —— 催化剂的密度 克/(厘米)³

q —— 单位重量催化剂上积累的反应物的量, 摩尔/克。

将 (1-7) 式代入 (1-6) 式, 得

$$\frac{E}{\alpha} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1-8)$$

(1-8) 式即为多相催化过程的动态分析通式。左边的第一项是简单的菲克第二定律, 它表明反应物分子由于分子扩散作用而进入体积单元; 第二项是对流项, 反应物分子因流动相的运动而进入体积单元; 第三项, 表示反应物分子进入流动相体积单元的速度, 这三项只与床层有关, 与催化剂性质无关。第四项则表示反应物在催化剂上积累的速度, 显然它与反应物和催化剂相互作用的特性有关, 即与膜扩散, 内扩散, 吸收平衡, 吸附速度, 表面扩散, 反应速度有关, 它们的关系将在后面相应的部份一一引入。总而言之, 从这个数学模型中我们可以看到, 除了一些操作变量和控制变量, 如时间 t , 位置坐标 x 及各种类型的浓度 (c, c_1 等) 外, 还包含有许多参数。有些是物理参数, 如床层空隙率 α , 催化剂的密度 ρ 等, 这些都是可以预先测定的。另一些则是要通过扰动应答实验测定的参数, 如轴向扩散系数, 膜传质系数及粒内扩散系数等传递系数和吸附速率常数。吸附平衡常数, 反应速率

常数等化学动力学参数。这些都将在后面相应各部份详细介绍。

显然,要求解上述的偏微分方程,还需要有初始边界条件,初始边界条件与流动进样方法有关,其中常用的有:

1. 迎头法,初始边界条件为

$$\begin{cases} C = 0, & t = 0, & x > 0 \\ C = C_0, & t > 0, & x = 0 \end{cases}$$

2. 冲洗法,初始边界条件

$$\begin{cases} C = C_0, & t = 0, & x > 0 \\ C = 0, & t > 0, & x = 0 \end{cases}$$

3. 单件脉冲法

$$\begin{cases} C = 0, & t = 0, & x > 0 \\ C = \delta(t), & x = 0 \end{cases}$$

4. 矩波法

$$\begin{cases} C = 0, & t = 0, & x > 0 \\ C = C_0, & \tau \geq t \geq 0 \end{cases}$$

第二节 无传质效应的吸附平衡

前一节我们已经建立了多相催化的动态数学模型。由于所研究的对象是多种多样,我们还是从最简单的情况开始,首先讨论吸附平衡过程。

当体系的惰性载气流速较大时,扩散的影响(轴向扩散和膜扩散)较小,可以忽略,作用物分子在催化剂表面上只发生吸附和脱附的过程,并且吸附和脱附瞬间达到平衡。由于吸附有线性性和非线性之分,下面分别进行讨论。

一、线性平衡过程:

当吸附物种浓度较低时,吸附常常是线性过程。如果吸附和脱附瞬间达到平衡,则吸附物种在床层中运动规律可由下述两个方程来描述:

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1-9)$$

$$q = K_a C \quad (1-10)$$

式中 K_a —— 吸附平衡常数, (厘米)³/克。

$$\text{由(1-10)式, } \frac{dq}{dt} = \frac{dq}{dC} \cdot \frac{dC}{dt} = K_a \cdot \frac{dC}{dt} \quad (1-11)$$

将(1-11)式代入 (1-9)式, 整理得

$$u \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] = 0 \quad (1-12)$$

根据 Laplace 变换的定义: C 对 t 取变换

$$\bar{C}(p) = \int_0^{\infty} C(t) e^{-pt} dt$$

P 为变换参数。

一价导数的 Laplace 变换则为:

$$L \frac{\partial C}{\partial t} = p\bar{C} - C(x, 0)$$

因此, 对方程(1-12)进行 Laplace 变换得:

$$u \frac{d\bar{C}}{dx} + \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] [p\bar{C} - C(x, 0)] = 0 \quad (1-13)$$

显然, 不同的扰动进样方法, 即不同的初始边界条件, 方程(1-13)的解是不一样的。下面分三种进样方法讨论。

1. 迎头进样法:

因为 $t = 0, x > 0, C = 0$, 即 $C(x, 0) = 0$, 所以方程(1-13)变为:

$$u \frac{d\bar{C}}{dx} + \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] p\bar{C} = 0 \quad (1-14)$$

它的解为

$$\bar{C} = A e^{-\left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] p \frac{x}{u}}$$

A 为积分常数, 由边界条件定出, 即在 $x=0$ 时, $C = C_0$, 所以

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} = A, \text{ 故方程(1-14)的解应为}$$

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} e^{-\frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] p} \quad (1-15)$$

$\bar{C}$ 的反变换由查表可知:

$$C(t) = \begin{cases} 0 & 0 < t < \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] \\ C_0 & t \geq \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] \end{cases} \quad (1-16)$$

将(1-16)式画成图, 如图 1-3 所示:

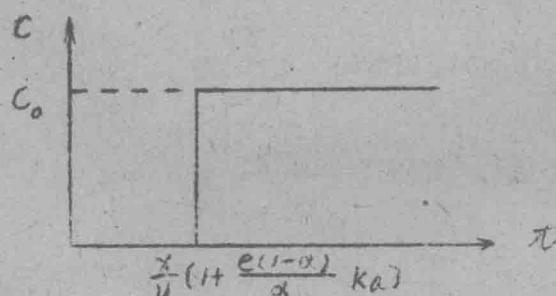


图 1-3 迎头法进样流出物 $C \sim t$

由图可见, 对于线性吸附平衡过程, 如果是迎头进样, 则在床层出口处, 吸附物的浓度也是阶跃变化的。如果 x 用床层长度 L 来代表, 则

$$t = \frac{L}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{2} K_a] \frac{x}{u},$$

t 即为吸附物种在床层的停留时间, 这个停留时间受 u 和 K_a 影响。线速度 u 越大, 停留时间越短; 吸附平衡常数 K_a 大, 表示吸附强, 因而停留时间长。

2. 冲洗法进样:

首先将吸附物种通入床层，然后以恒定流速的惰性载气冲洗出来。

因为 $t = 0, x > 0$, $c = c_0$, 即 $C(x, 0) = c_0$,

所以为方程 (1-13) 变为:

$$u \frac{d\bar{C}}{dx} + \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] p \bar{C} = \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] C_0 \quad (1-17)$$

这是一阶线性非齐次方程，它的解由该非齐次方程的特解及其相应齐次方程的通解两项相加而成，即

$$\bar{C} = \frac{C_0}{p} + A e^{-\frac{x}{u} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] p} \quad (1-18)$$

式中 A 是待定常数，根据冲洗法的边界条件

$$x = 0, C = 0, \therefore \bar{C} = 0 \quad \text{故} \quad A = -\frac{C_0}{p}$$

代入(1-10)式，得

$$C = \frac{C_0}{p} \left[1 - e^{-\frac{x}{u} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] p} \right] \quad (1-19)$$

它的反演，查表知：

$$C(t) = \begin{cases} 0 & 0 < t < \frac{x}{u} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] \\ C_0 & t \geq \frac{x}{u} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a \right] \end{cases} \quad (1-20)$$

可见，对于线性吸附平衡的过程，床层出处，吸附物的浓度是阶降变化，吸附物在床层的停留时间受载气线性流速及吸附平衡常数 K_a 的影响。

$C(t)$ 图 1-4 所示：

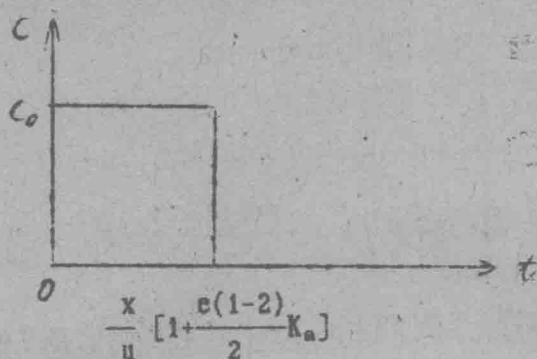


图 1-4 冲洗法进样流出物 $C \sim t$ 图

3. 矩波进样法:

矩波进样的起始边界条件:

$$C = 0, \quad t < 0, \quad t > \tau$$

$$C = C_0, \quad \tau \geq t \geq 0$$

可知 $c(x, 0) = 0$, 因为方程(1-13)变为

$$u \frac{d\bar{C}}{dx} + [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] p \bar{C} = 0 \quad (1-21)$$

它的解为
$$C = A \exp\left\{-\frac{x}{u} \left[1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a\right] p\right\} \quad (1-22)$$

A 为积分常数, 由边界条件而定, 因为 $\tau \geq t \geq 0$ 时, $x = 0$ 处, $C = C_0$,

所以
$$\bar{C} = \int_0^\infty C e^{-pt} dt = \int_0^\tau C_0 e^{-pt} dt = \frac{C_0(1-e^{-p\tau})}{p} = A$$

代入(1-22)式, 得
$$\bar{C} = \frac{C_0(1-e^{-p\tau})}{p} e^{-\frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] p} \quad (1-23)$$

$$\bar{C} = \begin{cases} 0 & \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] > t > \left\{ \tau + \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] \right\} \\ C & \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] \leq t \leq \left\{ \tau + \frac{x}{u} [1 + \frac{\rho(1-\alpha)}{\alpha} K_a] \right\} \end{cases} \quad (1-24)$$